

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-309790

(43)Date of publication of application : 07.11.2000

(51)Int.Cl.

C10M169/04
C09K 5/04
C09K 21/08
C10M101/02
C10M105/06
C10M129/18
C10M129/66
C10M129/70
F25B 1/00
F25D 11/00
// C10N 30:00
C10N 40:30

(21)Application number : 11-118665

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 26.04.1999

(72)Inventor : KOMATSUBARA TAKEO
KAMIYA HIDEAKI
TAKAHASHI YASUKI
KAWAMURA MIYUKI

(54) MIXED WORKING FLUID WHICH DOES NOT IGNITE AND EXPLODE AND REFRIGERATING
EQUIPMENT USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a mixed working fluid which exerts no influence on the stratospheric ozonosphere and little influence on global warming, has excellent stability, and does not ignite and explode even if it leaks into an apparatus having a source of ignition and to provide a refrigerating equipment using the same.

SOLUTION: This fluid comprises a refrigerant comprising 0.5 to below 25 wt.% trifluoroiodomethane and above 75 to 99.5 wt.% isobutane (the total is 100 wt.%) and a refrigerator oil for use in a refrigeration cycle, being a lubricating oil selected from among a naphthene oil, a paraffin oil, an alkylbenzene oil, and a mixture of at least two of them and containing an epoxy stabilizer as an essential component.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-309790
(P2000-309790A)

(43) 公開日 平成12年11月7日 (2000. 11. 7)

(51) IntCl.	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 1 0 M 169/04		C 1 0 M 169/04	3 L 0 4 5
C 0 9 K 5/04	Z A B	C 0 9 K 21/08	4 H 0 2 8
21/08		C 1 0 M 101/02	4 H 1 0 4
C 1 0 M 101/02		105/06	
105/06		129/18	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-118665

(22) 出願日 平成11年4月28日 (1999. 4. 28)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 小松原 健夫

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 神谷 英昭

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 100062225

弁理士 秋元 輝雄

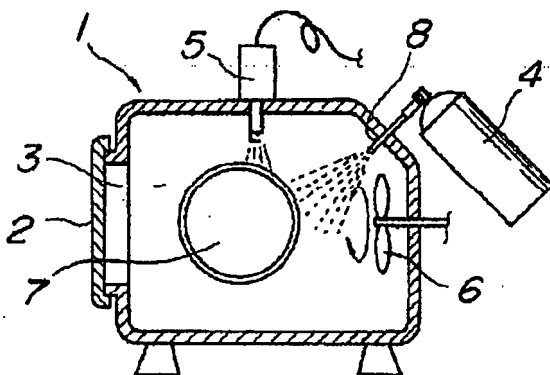
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着火爆発性のない混合作動流体およびそれを用いた冷凍装置

(57) 【要約】

【課題】 成層圏オゾン層への影響がなく、地球温暖化に対する影響がほとんどなく、安定性に優れ、着火源のある装置内に万一漏洩しても着火爆発しない混合作動流体およびそれを用いた冷凍装置を提供する。

【解決手段】 0.5重量%から25重量%未満の3弗化沃化メタンと、75重量%を超え99.5重量%以下のイソブタンとからなる冷媒と、冷凍サイクルに使用する冷凍機油としてエボキシ安定剤を必須成分として含有するナフテン油、パラフィン油、アルキルベンゼン油およびこれらの2つ以上の混合物から選択される潤滑油とを含む混合作動流体およびそれを用いた冷凍装置により課題を解決できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 0.5重量%から25重量%未満の3弗化沃化メタンと、75重量%を超え99.5重量%以下のイソブタンとからなる冷媒と、冷凍サイクルに使用する冷凍機油としてエポキシ安定剤を必須成分として含有するナフテン油、パラフィン油、アルキルベンゼン油およびこれらの2つ以上の混合物から選択される潤滑油とを含むことを特徴とする着火爆発性のない混合作動流体。

【請求項2】 前記潤滑油に対して0.05～2重量%のエポキシ安定剤が含有されることを特徴とする請求項1記載の混合作動流体。

【請求項3】 前記潤滑油に対してさらに極圧添加剤および/または銅不活性化剤を添加したことを特徴とする請求項1あるいは請求項2記載の混合作動流体。

【請求項4】 0.5重量%から25重量%未満の3弗化沃化メタンと、75重量%を超え99.5重量%以下のイソブタンとからなる冷媒と、冷凍サイクルに使用する冷凍機油としてエポキシ安定剤を必須成分として含有するナフテン油、パラフィン油、アルキルベンゼン油およびこれらの2つ以上の混合物から選択される潤滑油とを含む着火爆発性のない混合作動流体を使用することを特徴とする冷凍装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、着火爆発性のない混合作動流体およびそれを用いた冷凍装置に関するものであり、さらに詳しくは3弗化沃化メタンとイソブタンとを含む冷媒と、冷凍機油としてエポキシ安定剤を含有する潤滑油とを含む混合作動流体であって着火源のある装置内に漏洩しても着火爆発性のない混合作動流体およびそれを用いた冷凍装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】冷蔵庫、自動販売機及びショーケース用の圧縮機は従来冷媒としてジクロロジフルオロメタン(R12)が多く使用され、また、空気調和機などは冷媒としてクロロジフルオロメタン(R22)が使用されていた。そして、冷凍機油としては流動点が-15℃以下のナフテン油、パラフィン油、アルキルベンゼン油およびこれらの2つ以上の混合物が用いられていた。これらのCFC、HCFC系冷媒は分子内に塩素基を有するため冷媒自体が極圧剤として働くので圧縮機の摺動部における金属凝着に起因する焼き付きがなく、摩耗量も少なく、信頼性の高い製品が提供されていた。しかし、これらのCFC系冷媒などは、その高いオゾン破壊の潜在性により、大気中に放出されて地球上空のオゾン層に到達すると、このオゾン層を破壊する問題からフロン規制の対象となっている。

【0003】このオゾン層の破壊は、冷媒中の塩素基(C1)により引き起こされる。そこで、塩素基を含

ない冷媒、例えば、ジフルオロメタン(HFC-32、R-32)、1,1-ジフルオロエタン(HFC-152a、R-152a)、トリフルオロメタン(HFC-23、R-23)、ペンタフルオロエタン(HFC-125、R-125)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC-134a、R-134a)、1,1,1-トリフルオロエタン(HFC-143a、R-143a)、塩素基と水素を含まないフルオロカーボン系冷媒(FC系冷媒)などが前記冷媒の代替冷媒として考えられている。しかしR134aなどのHFC系冷媒などはオゾン層の破壊の危険は抑制されるものの、地球温暖化効果が非常に高い問題があるとともに、前記の鉱物油(ナフテン油、パラフィン油)やアルキルベンゼン油などの冷凍機油との相溶性が悪く、圧縮機への油の戻りの悪化や寝込み起動時の分離冷媒の吸い上げなどから圧縮機の潤滑不良に至る問題がある。

【0004】このため、R134aなどのHFC系冷媒と相溶性のある冷凍機油としてポリオールエステル系油が検討されているが、このポリオールエステル系油は圧縮機に使用する場合に、圧縮機内部の摺動部材の摩擦・摩耗が大きく温度が上昇しやすいので、その熱により加水分解したり、酸化鉄などの作用で分解したりして、脂肪酸や金属石鹸などが生じ、この脂肪酸などにより摺動部材に腐食を起こさせたり、摩耗によってスラッチ成分が発生してキャピラリチューブなどを詰まらせる問題があった。

【0005】そこで、オゾン層の破壊の危険がなく、地球温暖化効果も抑制されたメタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサンなどの炭化水素系冷媒を用いることが検討されている。しかし、炭化水素系冷媒の最大の欠点は着火爆発性が高いことであり、これを使用するためには冷蔵庫、冷凍機などの冷凍装置に厳格な防爆対策が必要であり、機器が高価となり使い勝手も悪いものとなる。また炭化水素系冷媒は分子内に塩素基などの活性基がなく冷媒自体が極圧剤として働くことがないので、前記の鉱油(ナフテン油、パラフィン油)やアルキルベンゼン油などの冷凍機油を使用したとしても潤滑性が低く、圧縮機の摺動部における金属凝着に起因する焼き付きや、摩耗量が増大する恐れがあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第1の目的は、成層圏オゾン層に及ぼす影響がほとんどなく、地球温暖化に対する影響も小さくできる可能性のあるR134aの代替となる炭化水素系冷媒を、特定の安定剤を含有する従来の鉱油(ナフテン油、パラフィン油)やアルキルベンゼン油と一緒に用いた混合作動流体であって、安定性に優れるとともに着火源のある装置内に万一漏洩しても着火爆発性のない混合作動流体を提供することであり、本発明の第2の目的は、その混合作動流体を用いた信頼性の高い冷凍装置を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、従来の問題を解決するために鋭意研究した結果、イソブタン(R600a)に対して不燃性の3弗化沃化メタンを少量混合した冷媒を用いることにより、着火源のある装置内に万一漏洩しても着火爆発性がなくなることを見だし、また、冷凍サイクルに使用する冷凍機油として従来使用されていた鉱油(ナフテン油、パラフィン油)やアルキルベンゼン油に特定の安定剤を少量添加した潤滑油を用いることにより安定性を向上できることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0008】上記課題を解決するための請求項1の発明は、0.5重量%から25重量%未満の3弗化沃化メタンと、75重量%を超え99.5重量%以下のイソブタンとからなる冷媒と、冷凍サイクルに使用する冷凍機油としてエポキシ安定剤を必須成分として含有するナフテン油、パラフィン油、アルキルベンゼン油およびこれらの2つ以上の混合物から選択される潤滑油とを含むことを特徴とする着火爆発性のない混合動作流体に関するものである。

【0009】請求項2の発明は、請求項1記載の混合動作流体において、前記潤滑油に対して0.05~2重量%のエポキシ安定剤が含有されることを特徴とするものである。

【0010】請求項3の発明は、請求項1あるいは請求項2記載の混合動作流体において、前記潤滑油に対してさらに極圧添加剤および/または銅不活性化剤を添加したことを特徴とするものである。

【0011】請求項4の発明は、0.5重量%から25重量%未満の3弗化沃化メタンと、75重量%を超え99.5重量%以下のイソブタンとからなる冷媒と、冷凍サイクルに使用する冷凍機油としてエポキシ安定剤を必須成分として含有するナフテン油、パラフィン油、アルキルベンゼン油およびこれらの2つ以上の混合物から選択される潤滑油とを含む着火爆発性のない混合動作流体を使用することを特徴とする冷媒装置に関するものである。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いる3弗化沃化メタン(CF₃I、沸点-22.7℃)は、1つの炭素原子と3つの弗素原子と1つの沃素原子から成り、分子構造中に塩素を含まないため、オゾン破壊能力がほとんどない。またそのGWPは、大気寿命が短くフッ化炭化水素類のGWPの1000分の1以下でほとんど炭酸ガス(CO₂)と同程度になるものである。

【0013】この3弗化沃化メタンは、不燃性物質であってイソブタンの可燃性を低減し、およそ25重量%以上混合することによって不燃化できることが知られている(例えば、特開平9-59609号公報)。

【0014】本発明において、イソブタンに0.5重量%から25重量%未満の3弗化沃化メタンを混合する(イソブタン+3弗化沃化メタン=100重量%である)ことによって着火爆発性がなくなることが見いだされた。3弗化沃化メタンが0.5重量%未満では着火爆発性が存在する恐れがあり、25重量%を超えると着火爆発性はないが、不経済となる上、潤滑油との安定性が悪化する。

【0015】一方、3弗化沃化メタンは、イソブタンの鉱油(ナフテン油、パラフィン油)やアルキルベンゼン油などの潤滑油との相溶性を阻害することはないが、潤滑油の安定性が低下する問題がある。

【0016】そこで本発明においてはこれらの潤滑油にエポキシ安定剤を添加した潤滑油を用いる。エポキシ安定剤を添加することにより、好ましくは潤滑油に対して0.05~1~2重量%、さらに好ましくは潤滑油に対して0.25~1重量%添加することによりイソブタン、3弗化沃化メタンと一緒に従来の鉱油(ナフテン油、パラフィン油)やアルキルベンゼン油などの潤滑油を安定に長期間使用することができる。

【0017】そして、本発明の混合動作流体は通常の冷凍装置にそのまま使用可能である。なお冷凍機用潤滑油としては、従来の鉱油(ナフテン油、パラフィン油)やアルキルベンゼン油ばかりでなく、エーテル系油、フッ素系油等の潤滑油も使用可能である。

【0018】本発明で用いる冷媒は、塩素を含まない3弗化沃化メタンとイソブタンから成る特定組成の混合物であり、成層圏オゾン層に及ぼす影響をほとんどなくすることを可能とするものであり、特定された組成範囲におけるODPも0と予想される。

【0019】本発明で用いる冷媒は、R134aのGWPの1000分の1以下でほとんど炭酸ガス(CO₂)と同程度になる可能性のある3弗化沃化メタンと、GWPがほとんどないイソブタン(R600a)から構成されるため地球温暖化に対する影響はほとんどない。

【0020】本発明における着火爆発性の試験は、簡易実験方法として次のように行った。まず、第1の方法として、図1に示したような試験容器1を用いた。試験容器1は前面に蓋2が備えられており、容器内部3で爆発が発生すると蓋2が開くようになっている。4は冷媒を入れた容器であり、中に入れた冷媒を容器内部3へ供給する。5はダイナモを用いた自動車用プラグからなる着火源であり、6はファンであり、容器内部3へ供給された冷媒を攪拌して均一に分散させる。7はのぞき窓であり、容器内部3の爆発などの様子をこの窓7を通して見ることができる。8は冷媒入口である。

【0021】着火爆発性の試験を行う際は、常温、常圧下、蓋2を閉めた容器内部3へ容器4を操作して冷媒を入口8から所定量供給する。そしてファン6を作動させて冷媒を容器内部3に均一に分散させる。着火源5は冷

媒供給のスタートから動作させてガスに着火する。着火爆発性の判定は、容器内部3で爆発が発生して蓋2が開くかどうかによって判定を行う。

【0022】この着火爆発性の試験の結果、イソブタン単独の場合はその爆発範囲の濃度の場合、必ず着火爆発することが判った。しかし、3弗化沃化メタンを混合することによって着火爆発性が抑制され、イソブタンに0.5重量%以上の3弗化沃化メタンを混合することによって着火爆発性がなくなることが判った。3弗化沃化メタンは不安定な物質であり、25重量%以上添加すると潤滑油の安定性が低下するので添加量は少ない方がよく上限は25重量%未満である。

【0023】また、第2の方法として、図2に示したような試験を常温、常圧で行った。すなわち、先ずバーナ9に点火して炎10を形成させ、この炎10に向かって約10cm後方から試料を入れた容器4の噴射口11から試料を噴射する。12は炎であり、13は噴射された試料である。

【0024】この試験の結果、イソブタン単独の場合は約40cm長さの炎12が形成されるとともに炎12が逆行して噴射されたイソブタン13に伝播して噴射口11に達した。それに対してイソブタンに3弗化沃化メタンを少量ずつ混合することによって炎12が逆行するこ*

*とが少なくなり、イソブタンに0.5重量%以上の3弗化沃化メタンを混合することによって炎12が逆行することがなくなった。この試験の結果を上記着火爆発性の試験の結果と合わせて考慮して試料の着火爆発性の有無を判定した。

【0025】本発明におけるイソブタンに3弗化沃化メタンを混合した冷媒に使用する潤滑油の安定性の試験は、簡易実験方法として次のようなシールドチューブテストを行った。まず、図3に示したようなチューブ14に銅線15、アルミニウム線16、鉄線17を入れ、次いで潤滑油試料18を1.5cc入れ、最後にイソブタンに3弗化沃化メタンを混合した冷媒19を0.5g入れてチューブ14の口部20を密封する。このようにして密封したシールドチューブ21を150℃に維持して、30日経過後の潤滑油試料18の色相の変化、銅線15、アルミニウム線16、鉄線17の色相の変化、スラッジの発生の有無、全酸価(mg KOH/1.5ml)などをチェックした。ナフテン系潤滑油を用い、この潤滑油に対してエポキシ安定剤を0.25重量%配合した場合と配合しなかった場合について潤滑油の安定性を試験した結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

CF ₃ Iの配合量 (重量%)	8	15	26	45
エポキシ安定剤なし	△ (うす黒い)	× (真黒)	× (真黒)	×× (真黒、ドロドロ状態)
エポキシ安定剤あり	○	○	△	××

【0027】表1から、イソブタンに3弗化沃化メタンを8重量%、15重量%、26重量%混合した場合、エポキシ安定剤を配合しないと潤滑油が黒く変色し安定性が△～×で悪く、3弗化沃化メタンを45重量%混合した場合はエポキシ安定剤を配合しないと潤滑油が黒く変色するとともにドロドロ状態になって安定性が××で悪いことが判る。それに対して潤滑油に対してエポキシ安定剤を0.25重量%配合した場合は3弗化沃化メタンが8重量%、15重量%の場合に安定性が○で優れているが、3弗化沃化メタンが26重量%の場合は安定性が△、45重量%の場合は安定性が××で悪いことが判る。

【0028】本発明の混合作動流体は、冷凍機油としてエポキシ安定剤を必須成分として含有する鉱油(ナフテン油、パラフィン油)やアルキルベンゼン油およびこれらの2つ以上の混合物から選択される潤滑油を含むが、エポキシ安定剤の具体例としては、例えば、モノメチルグリシジルエーテル、モノブチルグリシジルエーテル、※50

※モノヘキシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、モノデシルグリシジルエーテル、イソオクタデシルグリシジルエーテル、モノステアリルグリシジルエーテルなどのモノアルキルグリシジルエーテル、およびモノフェニルグリシジルエーテル、モノsec-ブチルフェニルグリシジルエーテルなどのモノアリルグリシジルエーテル、および2-エチルヘキサン酸グリシジルエーテル、ノナン酸グリシジルエーテルなどの脂肪酸グリシジルエーテル、およびエポキシ化オレイン酸メチル、エポキシ化オレイン酸ブチル、エポキシ化オレイン酸オクチル、エポキシ化ステアリン酸メチル、エポキシ化ステアリン酸ブチル、エポキシ化ステアリン酸オクチルなどのエポキシ化脂肪酸モノエステルおよびこれらの2つ以上の混合物などを挙げることができる。

【0029】本発明においてはエポキシ安定剤以外に、他の安定剤を加えることができる。具体的には、ヒンダードフェノール構造、アリールアミン構造、ヒンダードヒペリジン構造、チオエーテル構造、ホスファイト構造

の化合物が単独、あるいは組み合わせて使用できる。例えば、ヒンダードフェノール構造のものとしては、2、6-ジターシャルブチル-4-メチルフェノール、2、4、6-トリターシャルブチルフェノール、スチレン化フェノールやその構造を有する誘導体などのアルキルフェノール、2、2'-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャルブチルフェノール)、4、4'-イソプロピリデン-ビスフェノール、4、4'-ブチリデン-ビス(6-ターシャルブチル-3メチル)フェノール、1、1-ビス-(4-オキシフェニル)シクロヘキサンやその構造を有する誘導体などのモノアルキレンジアルキルフェノール、2、6-ビス(2'-ヒドロキシ-3'-ターシャルブチル-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノールやその誘導体などのジアルキレントリアルキルフェノール、2、2'-チオビス-(4-メチル-6-ターシャルブチルフェノール)、4、4'-チオビス-(3-メチル-6-タイシャルブチルフェノール)やその構造を有する誘導体などのビスフェノールモノサルファイドなどが代表的なものとしてあげられる。

【0030】アリールアミン構造としては、フェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- β -ナフチルアミン、N、N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N、N'-ジ- β -ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、p-ヒドロキシジフェニルアミン、p-ヒドロキシフェニル- β -ナフチルアミン、2、2、4-トリメチル-1、2-ジヒドロキノリンや誘導体などがある。

【0031】さらに、チオエーテルとしては、チオビス(β -ナフトール)、メルカプトベンゾチアゾール、メルカプトベンゾイミダゾール、ドデシルメルカプタンなどや誘導体、ホスファイトとしては、トリフェニルホスファイト、トリ2-エチルヘキシルホスファイト、トリノニルフェニルホスファイトなどの有機亜リン酸化合物などが用いられる。これらは、単独あるいは複数を混ぜて使用することができ、分量としては用いる潤滑油に対して数重量%程度でよく、化合物の選択によっては1重量%以下でも十分な効果が得られる。

【0032】本発明においては潤滑油に対してさらに極圧添加剤および/または銅不活性化剤を添加することができる。銅不活性化剤を添加することにより冷凍サイクル中の熱交換器、管路、その他部品に使用されている銅、銅合金などの腐食などを抑制できる。

【0033】本発明で用いる銅不活性化剤は、ベンゾトリアゾールおよびその誘導体(例えば5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、1-ジオクチルアミノメチルベンゾトリアゾールなど)、イミダゾリン、ピリミジン、インダゾールなどの窒素化合物、1、3、4-チアジアゾールボリスルフィド、1、3、4-チアジアゾリル

2、5-ビスジアルキルジチオカルバメート、2-(アルキルジチオ)ベンゾイミダゾールなどの硫黄および窒素を含む化合物、その他 β -(α -カルボキシベンジルチオ)プロピオンニトリルまたはプロピン酸、ジアルキルジチオリン酸亜鉛などでもよく特に限定されない。

【0034】しかし、これらの内ベンゾトリアゾールおよびその誘導体は好ましく使用できる。潤滑油に対する銅不活性化剤の添加量は特に限定されないが、具体的には例えば、1~100ppm(重量)程度、好ましくは5~50ppm(重量)程度添加する例を挙げることができる。

【0035】ベンゾトリアゾール系の化合物は鉱油などの飽和炭化水素系冷媒に難溶で、溶解性が小さい場合が多いので、更に溶解助剤としてスルフォネートなどを併用して添加することができる。

【0036】本発明で用いる極圧添加剤は公知の極圧添加剤を用いることができる。具体的には例えば、硫黄系極圧添加剤、ハロゲン系極圧添加剤、りん系極圧添加剤、有機金属化合物系極圧添加剤、およびこれらの組み合わせからなる極圧添加剤を挙げることができる。

【0037】硫黄系極圧添加剤としては、具体的には例えば、硫化油脂類、ジベンジルサファイド、有機ポリサルファイド、ポリフェニレンサルファイド、アルデヒドヒドロカーボンサルファイド、ジエタノールジサルファイド脂肪酸エステルなどを挙げることができる。

【0038】ハロゲン系極圧添加剤としては、具体的には例えば、塩素化パラフィンワックス、塩素化ナフタレン、塩素化ポリフェニル、塩素化アルキルベンゼンなどの塩素化炭化水素類、メチルトリクロステアレート、ペンタクロロペンタジエノイック酸などの塩素化カルボン酸誘導体、ベンジルアイオダイトなどのよう素化合物、ポリフッ化脂肪族カルボン酸、フロロアルキルポリシロキサンなどのフッ素化合物などを挙げることができる。

【0039】りん系極圧添加剤としては、具体的には例えば、トリクレジルホスフェートなどのホスフェート類、トリブチルホスファイトなどのホスファイト類などを挙げることができる。トリクレジルホスフェートは本発明において好ましく使用できる。

【0040】有機金属化合物系極圧添加剤としては、具体的には例えば、ナフテン酸鉛やオレイン酸鉛などのナフテン酸塩や脂肪酸塩、ジアルキルジチオリン酸亜鉛などのチオリン酸塩、チオカルバミン酸塩、アミンヘキサフルオロチタネートなどのチタン化合物、ジブチル錫サルファイドなどの錫化合物やジメチルジエチルゲルマニウムなどのゲルマニウム化合物、ジベンジルボレートなどのほう素化合物、ビス(トリオルガノシリル)ホスフェートなどのシリコン化合物などを挙げることができる。本発明においては上記の硫黄系極圧添加剤、ハロゲン系極圧添加剤、りん系極圧添加剤、有機金属化合物系

極圧添加剤などの同種あるいは他種のものを2つ以上組み合わせ使用できる。

【0041】本発明においては潤滑油に対してさらに本発明の主旨を逸脱しない範囲において、ヒンダードフェノール構造のフェノール系酸化防止剤（例えばDBPCなど）、亜りん酸エステル（トリフェニルホスファイトなど）、消泡剤（例えばシリコン系消泡剤など）などの他の公知の添加剤を配合しても差し支えない。

【0042】冷凍冷蔵庫等の冷凍装置の一実施形態を図4に示す。図4において、31は冷蔵庫本体であり、収容室32は冷蔵室32a、野菜室32b、冷凍室32c、製氷室32d、図示しない切替室32eに区画形成されている。図示しない切替室32eは、使用者が任意の温度に切り替えて使用できるようになっている。収容室32の背面下部には、蒸発器33を配設し、そして収容室32の背面側であって蒸発器33から上下方向に延びるダクト34およびダクト34の上部に冷氣循環用の送風ファン35を設置しており、蒸発器33にて冷却された空気を循環し、収容室32内を冷却するようにして、冷蔵室32a、野菜室32b、冷凍室32c、製氷室32d、図示しない切替室32eが各設定温度に維持されるように、冷氣が循環される。この冷蔵庫本体31の下方には、機械室36が設置されている。この機械室36内には、圧縮機37、図示しない凝縮器および凝縮器用ファンが設置されている。

【0043】この冷蔵庫本体31には、0.5重量%から25重量%未満の3弗化沃化メタンと、75重量%を超え99.5重量%以下のイソブタン（3弗化沃化メタン+イソブタン=100重量%である）とを含み、冷凍サイクルに使用する冷凍機油としてエポキシ安定剤を必須成分として含有する鉱油（ナフテン油、パラフィン油）やアルキルベンゼン油を用いた着火爆発性のない混合動作流体が封入されている。

【0044】冷蔵庫本体31は、イソブタンに対して不燃性の3弗化沃化メタンを所定範囲内の少量混合した冷媒を用いることにより、混合動作流体が収容室32内に万一漏洩しても着火爆発しないので安全性が高い。また、冷凍サイクルに使用する冷凍機油として従来使用されていた鉱油（ナフテン油、パラフィン油）やアルキル

ベンゼン油に、エポキシ安定剤を所定範囲内の少量添加したので潤滑油の安定性が顕著に向上する。したがって、圧縮機内部の摺動部材に腐食を起こさせたり、摩耗によってスラッチ成分が発生してキャピラリチューブなどを詰まらせるなどがなくなり、摺動部材の摺動部における金属凝着に起因する焼き付きや摩耗量が増大するなどがなくなり、長期にわたり安定して運転できる。

【0045】

【発明の効果】本発明の混合動作流体は、成層圏オゾン層に及ぼす影響がなく、また、地球温暖化に対する影響がほとんどない。本発明の混合動作流体は安定性に優れるとともに着火源のある装置内に万一漏洩しても着火爆発しない。本発明の混合動作流体は冷蔵庫等の冷凍装置の利用温度である略-40〜略40℃において、R134aを用いた現行機器でも使用可能である。

【0046】本発明の混合動作流体を用いた冷凍装置は安定に長期間使用することができ、信頼性が高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】 着火爆発性を試験する簡易実験方法を説明する説明図である。

【図2】 着火爆発性を試験する他の実験方法を説明する説明図である。

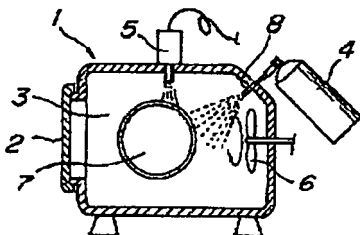
【図3】 潤滑油の安定性を試験する実験方法を説明する説明図である。

【図4】 本発明の冷凍装置の一実施形態を説明する説明図である。

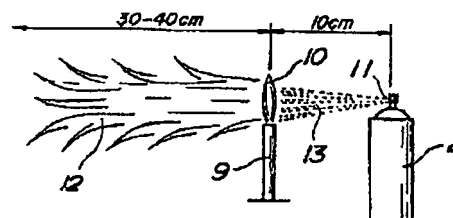
【符号の説明】

- 31 冷蔵庫本体
- 32 収容室
- 32a 冷蔵室
- 32b 野菜室
- 32c 冷凍室
- 32d 製氷室
- 33 蒸発器
- 34 ダクト
- 35 送風ファン
- 36 機械室
- 37 圧縮機

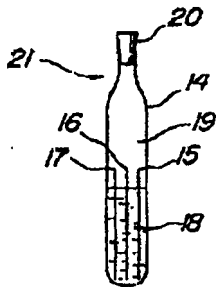
【図1】



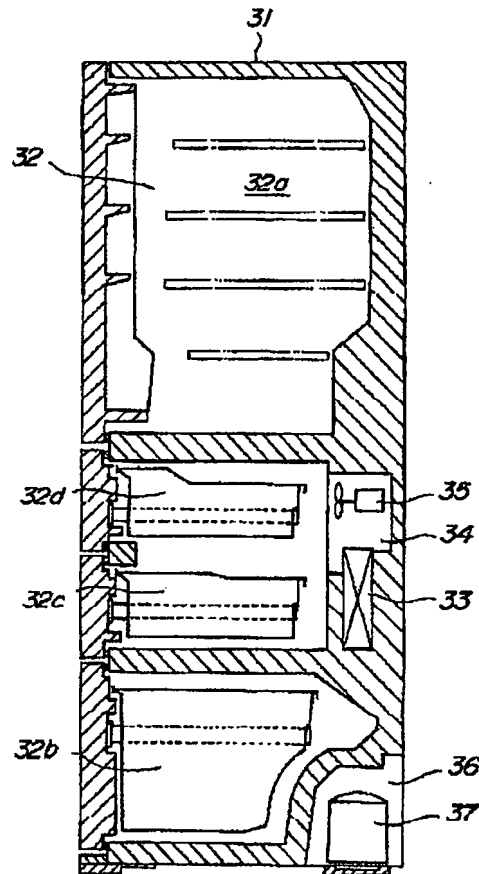
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターム(参考)

C 1 0 M 129/18

C 1 0 M 129/66

129/66

129/70

129/70

F 2 5 B 1/00

3 9 5

F 2 5 B 1/00

3 9 5 Z

F 2 5 D 11/00

1 0 1

F 2 5 D 11/00

1 0 1 U

// C 1 0 N 30:00

C 0 9 K 5/04

Z A B

40:30

(72) 発明者 高橋 康樹

F ターム(参考) 3L045 AA04 BA01 CA02 DA02 PA01

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

PA04

洋電機株式会社内

4H028 AA25 BA05

(72) 発明者 川村 美由紀

4H104 BA04A BB09C BB22C BB30C

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

DA02A EB08 EB11 LA20

洋電機株式会社内

PA20